

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3905850 A1**

⑤① Int. Cl. 5:
C23 C 22/03
H 01 R 43/00
// H01R 13/629

⑳ Aktenzeichen: P 39 05 850.6
㉔ Anmeldetag: 24. 2. 89
㉕ Offenlegungstag: 30. 8. 90

DE 3905850 A1

㉗ Anmelder:

Blasberg Oberflächentechnik GmbH, 5650 Solingen,
DE

㉘ Vertreter:

Schönwald, K., Dr.-Ing.; von Kreisler, A.,
Dipl.-Chem.; Fues, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Selting, G., Dipl.-Ing.; Werner, H., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Böckmann gen. Dallmeyer, G., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 5000 Köln

㉚ Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

⑤④ Verfahren zum Schützen von blanken Silberoberflächen

Das Verfahren zum Schützen von blanken Silberoberflächen gegen Anlaufen durch Behandlung mit einer Lösung einer langkettigen Mercaptoverbindung und anschließende Entfernung der überschüssigen Menge des Lösungsmittels sowie der Rückstände der Mercaptoverbindung besteht darin, daß als Lösungsmittel Glykole und/oder Glykoläther mit insgesamt 4 oder 5 Kohlenstoffatomen verwendet werden und die Rückstände der Mercaptoverbindung nur gewünschtenfalls durch Spülen mit dem Lösungsmittel, wäßrigem Lösungsmittel oder warmen Wasser mit Detergentien entfernt werden.

DE 3905850 A1

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Schützen von blanken Silberoberflächen gegen Anlaufen durch Behandlung mit einer Lösung einer langkettigen Mercaptoverbindung und anschließende Entfernung der überschüssigen Menge des Lösungsmittels sowie der Rückstände der Mercaptoverbindung.

Blanke Silberoberflächen laufen durch schwefelhaltige Atmosphäre an. Zum Schutz solcher Oberflächen werden beispielsweise Lacke, elektrolytische oder auch chemische Passivierungslösungen eingesetzt. Solche Schichten verändern insbesondere bei Kontaktteilen die Eigenschaften der Oberfläche durch Verminderung der Kontakteigenschaften, andererseits führen oberflächenpassivierende Schichten ebenfalls zu Widerstandsänderungen oder sie reichen in ihrer Schutzwirkung nicht aus.

Aus der DE-OS 16 21 459 ist ein Verfahren zum Schutz von blanken Silberoberflächen gegen Anlaufen bekannt, bei dem man die blanke Silberoberfläche mit einer Lösung aus 99 Gewichtsteilen eines flüchtigen organischen Lösungsmittels und 0,1 bis 1,8 Gewichtsteilen einer darin gelösten, eine -SH-Gruppe enthaltenden organischen Verbindung benetzt, die auf der Silberoberfläche eine transparente, farblose Schicht bildet, die Lösung zur Bildung einer derartigen Schicht mit der Silberoberfläche reagieren und das Lösungsmittel verdampfen läßt, hierauf die Oberfläche zunächst mit einer oberflächenaktive Verbindung enthaltenden Lösung wäscht, mit heißem Wasser abspült und trocknen läßt.

Als organische Lösungsmittel werden vorzugsweise Halogenkohlenwasserstoffe verwendet, da diese bezüglich der Verdampfungsgeschwindigkeit, dem Lösungsvermögen für die darin zu lösende organische Verbindung, Entflammbarkeit, Toxizität, Geruch und Kosten als optimal galten. Bezüglich weiterer Lösungsmittel wird ausgeführt, daß Glykoläther im allgemeinen zu langsam verdampfen, einfache Äther feuergefährlich und toxisch sind, und niedere Alkohole ein zu geringes Lösungsvermögen aufweisen. Weiterhin wird bezüglich Äthylalkohol ausgeführt, daß er feuergefährlich ist und die wichtigsten Denaturierungsmittel dazu neigen, den erhaltenen Schutzüberzug zu zerstören. Tatsächlich sind auch in der Praxis für dieses Verfahren ausschließlich Halogenkohlenwasserstoffe zum Einsatz gekommen.

Nachdem Halogenkohlenwasserstoffe aus ökologischen Gründen nicht mehr oder möglichst wenig verwendet werden sollen, bestand die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zum Schützen von blanken Silberoberflächen gegen Anlaufen zu entwickeln, welches vergleichbar leicht und einfach durchzuführen ist, jedoch auf den Einsatz von Halogenkohlenwasserstoffen verzichten kann.

Diese Aufgabe kann überraschend einfach dadurch gelöst werden, daß als Lösungsmittel Glykole und/oder Glykoläther mit insgesamt 4 oder 5 Kohlenstoffatomen verwendet werden und die Rückstände der Mercaptoverbindung nur gewünschtenfalls durch Spülen mit dem Lösungsmittel, wäßrigen Lösungsmittel oder warmen Wasser mit Detergentien entfernt werden.

Als Lösungsmittel haben sich insbesondere 1-Methoxypropanol-2, Butylglykol, Methoxybutanol oder Gemische derselben bewährt.

Es wurde festgestellt, daß es einerseits durchaus möglich ist, diese Lösungsmittel unter Einsatz von warmer

Luft zu verdampfen, jedoch muß dabei darauf geachtet werden, daß keine entflammaren oder explosiven Gasgemische entstehen. Diese Schwierigkeiten lassen sich dadurch vermeiden, daß es erfindungsgemäß möglich ist, auf das Verdampfen dieser Lösungsmittel ganz zu verzichten und die überschüssigen Mengen des Lösungsmittels sowie der Rückstände der Mercaptoverbindung durch Spülen mit dem Lösungsmittel, wäßrigen Lösungsmittel oder warmen Wasser mit Detergentien zu entfernen. Dabei ist von besonderem Vorteil, daß diese Lösungsmittel untoxisch sind und im Wasser einwandfrei biologisch abgebaut werden können. Das Verfahren kann somit erstmals auch ohne zeitliche Pause naß in naß erfolgen, wodurch ein rascher und kontinuierlicher Betrieb ohne besondere Schutzmaßnahmen ermöglicht wird. Diese Verfahrensweise ist beispielsweise von besonderem Vorteil bei der Herstellung von Silberbestecken oder sonstigen silbernen oder versilberten Gebrauchsartikeln, bei denen es notwendig ist, für längere Zeit den hohen Glanz zu erhalten und ein Anlaufen zu vermeiden.

Beim Schützen von blanken Silberoberflächen der Kontaktflächen von Steckern und Buchsen wurde weiterhin festgestellt, daß es besonders vorteilhaft ist, auf das Entfernen der Rückstände der Mercaptoverbindung zu verzichten. Die auf der Oberfläche verbliebenen geringen Mengen an Mercaptoverbindung bewirkt eine signifikante Verminderung des Reibungswiderstandes. Die notwendige Ziehkraft zum Herausziehen eines Stiftes aus einer erfindungsgemäß geschützten Buchse beträgt durchschnittlich nur noch 20–30% der Ziehkraft, die zum Trennen einer unbehandelten versilberten Steckverbindung notwendig ist.

Der Umgang mit den erfindungsgemäß verwendeten Lösungsmitteln ist einfach und unproblematisch, da durch Auswahl des Lösungsmittels und/oder durch Mischen mit Wasser auf eine Ex-Schutzauslegung der Anlage verzichtet werden kann.

Als Mercaptoverbindung sind prinzipiell solche mit 12 bis 25 Kohlenstoffatomen geeignet. Vorzugsweise werden Stearylmercaptan oder Cetylmercaptan verwendet. Sie sind in diesen Lösungsmitteln in Mengen von bis zu 2 g/l löslich. Diesen Lösungen kann nachträglich 20–50% Wasser zugefügt werden, ohne daß es zu Trübungen oder Ausfällungen kommt. Wird bei Temperaturen über 30°C gearbeitet und gegebenenfalls dem Wasser noch ein Netzmittel zugefügt, können auch größere Mengen Wasser zugesetzt werden, ohne daß es zu unerwünschten Ausfällungen oder Schlieren auf der Oberfläche der blanken Silberoberflächen kommt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann somit auch von Hausfrauen im Haushalt angewendet werden. Die gereinigten Silberbestecke werden beispielsweise für kurze Zeit in eine ca. 0,01%-ige Lösung von Stearylmercaptan getaucht und danach in üblicher Weise mit warmem Wasser unter Zusatz eines Detergents gespült und getrocknet. Derartig behandelte Silberbestecke sind für längere Zeit vor Anlaufen geschützt.

Weitere Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Ein hochglanzversilbertes Blech wird zur Hälfte in einer Mischung aus 99,95 Gewichtsteilen 1-Methoxypropanol-2 und 0,05 Gewichtsteilen Stearylmercaptan eine Minute lang getaucht. Nach Trocknung wird das

Blech fünf Minuten einer Schwefelwasserstoffatmosphäre ausgesetzt. Die nicht behandelte Hälfte verfärbt sich durch Bildung von Silbersulfid braun-schwarz. Bei der behandelten Hälfte tritt keine Verfärbung ein.

Beispiel 2

Ein hochglanzversilbertes Blech wird zur Hälfte in einer Mischung aus 90 Gewichtsteilen Butylglykol, 9,99 Gewichtsteilen Wasser und 0,01 Gewichtsteilen Stearylmercaptan eine Minute lang getaucht. Nach Spülen in Wasser wird die behandelte Hälfte mit einem handelsüblichen Warmentfetter (netzmittelhaltig, über 50°C) behandelt und getrocknet. Nach Aussetzen des Bleches der Schwefelwasserstoffatmosphäre ist die behandelte Hälfte klar und ohne Verfärbung.

Beispiel 3

Ein Blech wird hochglanzversilbert. Nach Spülen in Wasser wird eine Hälfte in einer Mischung aus 99,95 Gewichtsteilen Butylglykol und 0,05 Gewichtsteilen Stearylmercaptan behandelt und hiernach zuerst in Wasser und dann in Butylglykol gespült und getrocknet. Die behandelte Hälfte zeigt nach einer fünfminütigen Schwefelwasserstoffeinwirkung keine Verfärbung und weist keinen Belag auf.

Beispiel 4

Versilberte Kontaktelemente (Stifte und Buchsen) werden in einer Mischung aus 99,8 Gewichtsteilen 1-Methoxypropanol-2 und 0,2 Gewichtsteilen Stearylmercaptan behandelt und getrocknet. Die Ziehkraft, die zum ersten Abziehen der Verbindung Stift-Buchse erforderlich ist, beträgt im Mittel nur 1/4 der Ziehkraft, die man zum Trennen unbehandelter versilberter Kontaktelemente aufwenden muß.

Beispiel 5

Ein hochglanzversilbertes Messingblech wird in einer Lösung aus 99,8 Gewichtsteilen 3-Methoxybutanol und 0,2 Gewichtsteilen Cetylmercaptan behandelt und hiernach in Wasser gespült und getrocknet. Das Blech wird 5 Minuten in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre belassen. Es treten keine Verfärbungen auf.

Beispiel 6

Ein Messingblech wird hochglanzversilbert und nach dem Spülen in Wasser in einer Lösung aus 59,98 Gewichtsteilen Butylglykol, 40 Gewichtsteilen Wasser und 0,02 Gewichtsteilen Stearylmercaptan getaucht. Hiernach wird in Wasser gespült und getrocknet. Das Teil wird 5 Minuten in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre belassen. Die Silberschicht bleibt klar und ohne Verfärbung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schützen von blanken Silberoberflächen gegen Anlaufen durch Behandlung mit einer Lösung einer langkettigen Mercaptoverbindung und anschließende Entfernung der überschüssigen Menge des Lösungsmittels sowie der Rückstände der Mercaptoverbindung, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Lösungsmittel Glykole und/oder

Glykoläther mit insgesamt 4 oder 5 Kohlenstoffatomen verwendet werden und die Rückstände der Mercaptoverbindung nur gewünschtenfalls durch Spülen mit dem Lösungsmittel, wäßrigem Lösungsmittel oder warmen Wasser mit Detergentien entfernt werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel 1-Methoxypropanol-2, Butylglykol, Methoxybutanol oder Gemische derselben verwendet werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Silberoberflächen die Kontaktflächen von Steckern und Buchsen geschützt werden und die Rückstände der Mercaptoverbindung nicht entfernt werden.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Mercaptoverbindung Stearylmercaptan oder Cetylmercaptan verwendet wird.

– Leerseite –